



IN RE APPLICATION OF: Hiroto HIGUCHI, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED:

Herewith

FOR:

TONER, METHOD FOR MANUFACTURING THE TONER, AND IMAGE FORMING METHOD AND

APPARATUS USING THE TONER

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS

WASHINGTON, D.C. 20231

"SIR:

□ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

□ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).

Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY	APPLICATION NUMBER	MONTH/DAY/YEAR
JAPAN	2000-298734	SEPTEMBER/29/2000
JAPAN	2000-324957	OCTOBER/25/2000
JAPAN	2001-233944	AUGUST/1/2001
JAPAN	2001-026396	FEBRUARY/2/2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- were filed in prior application Serial No. filed
- were submitted to the International Bureau in PCT Application Number.

 Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed: and
 - (B) Application Serial No.(s)
 - □ are submitted herewith
 - □ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted

OBLON, SPIVAK, MCLELLAND

MAIER & NEUSTADT, P.C.

alay a * 4 4.4 fr. OSMMN BOOK 09/965826 09/965826

DO: 11-28-01



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 9月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-298734

出 願 人 Applicant(s):

株式会社リコー

2001年 7月27日

特許庁長庁

及川耕造

14 x 3

. . . .

特2000=298734

【書類名】 特許願

【整理番号】 0003012

【提出日】 平成12年 9月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 画像形成用トナーおよび画像形成方法

【請求項の数】 19

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】 樋口 博人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】 佐々木 文浩

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】 岩本 康敬

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】 中井 洋志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】 朱冰

【特許出願人】

【識別番号】 000006747

【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代理人】

[钟进出]

【氏名又は名称】 小松 秀岳

【選任した代理人】

【識別番号】 100089299

【弁理士】

【氏名又は名称】 旭 宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100094709

【弁理士】

【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013479

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9808573

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像形成用トナーおよび画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂、離型剤を少なくとも含有する画像形成用トナーであって、該結着樹脂が非線状ポリマー樹脂(A)と、線状ポリマー樹脂(B)と、縮重合系樹脂の原料モノマー及び付加重合系樹脂の原料モノマーを含む混合物を用い、同一反応容器中で縮重合反応及び付加重合反応を並行反応して行うことにより得られる樹脂(C)を含み、(A)、(B)、(C)が全て少なくとも同種のポリマーユニットを含有することを特徴とする画像形成用トナー。

【請求項2】 前記結着樹脂(A)、(B)、(C)が全て少なくともポリエステルユニットを含むことを特徴とする請求項1記載の画像形成用トナー。

【請求項3】 前記結着樹脂(A)、(B)、(C)が全て少なくともポリアミドユニットを含むことを特徴とする請求項1記載の画像形成用トナー。

【請求項4】 前記離型剤をトナー100重量部に対して1~20重量部含有することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項 5 】 トナーバインダー中に分散させる前の前記離型剤の体積平均 粒径が $10\sim800\mu$ mであることを特徴とする請求項 $1\sim4$ のいずれかに記載 の画像形成用トナー。

【請求項 6 】 該樹脂 (A) と樹脂 (B) と樹脂 (C) の軟化点 (Tm) およびガラス転移点 (Tg) が下記式を満足することを特徴とする請求項 $1 \sim 5$ のいずれかに記載の画像形成用トナー。

T m (A) > T m (C) > T m (B) | T g (A) - T g (B) | < 1 0 (C) $3 0 \le T m (A) - T m (B) \le 6 0 (C)$

【請求項7】 該非線状ポリマー樹脂(A)の酸価が20~70mgKOH ノェであり、かつ線状ポリマー樹脂(B)の酸価が7~70mgKOH/gであ

at any and the second of the s

【請求項8】 該トナー体積平均粒径か立 7. のμ m c あり、かつのμ m 以下の粒子を60~80個数%含有していることを特徴とする請求項1~7のい

ずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項9】 該トナーが3価以上のサリチル酸金属化合物を含有することを特徴とする請求項1~8のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項10】 該サリチル酸金属化合物の含有量がトナー100重量部に対して、0.05~10重量部であることを特徴とする請求項9記載の画像形成用トナー。

【請求項11】 前記樹脂(A)、(B)、(C)の少なくとも1つが水酸基価20mgKOH/g以上であることを特徴とする請求項1~10のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項12】 該離型剤として、脱遊離脂肪酸型カルナバワックスを含有することを特徴とする請求項1~11のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項13】 転写材に形成したトナー像を、2本のローラの間を通すことによって加熱溶融して定着を行う定着方法であって、トナー像支持面と接触する側の定着ローラの厚みが0.7 mm以下で、且つ2本のローラ間に加わる面圧(ローラ荷重/接触面積)が1. $5 \times 10^5 \, Pa$ 以下である定着方法を有し、請求項 $1 \sim 12$ のいずれかに記載の画像形成用トナーを用いたことを特徴とする画像形成方法。

【請求項14】 定着ローラを通過する転写材の速度が150mm/s以上でかつニップ幅が10mm以下であることを特徴とする請求項13記載の画像形成方法。

【請求項15】 請求項1~12のいずれかに記載の画像形成用トナーとキャリアを含有することを特徴とする二成分画像形成用現像剤。

【請求項16】 請求項1~12のいずれかに記載の画像形成用トナーを充填したことを特徴とする画像形成用トナー容器。

【請求項17】 請求項15に記載の二成分画像形成用現像剤を充填したことを特徴とする二成分画像形成用現像剤容器。

項した容器を装填したことを特徴とする画像形成装置。

【請求項19】 請求項17に記載の二成分画像形成用現像剤を充填した容

the state of

器を装填したことを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法など静電潜像を現像するときに用いられる画像形成方法及び画像形成用トナーに関し、詳しくは高画質であり、充分な低温定着性とホットオフセット性の両立、熱保存性、生産性に優れ、かぶりがない画像を目的とした画像形成方法及び画像形成用トナーに関する。

[0002]

【従来の技術】

従来、電子写真法としては、米国特許第2,297,691号明細書、特公昭49-23910号公報及び特公昭43-24748号公報などに各種の方法が記載されているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙などにトナー粉像を転写したのち、加熱、加圧あるいは溶剤蒸気などにより定着し、コピー画像を得るものである。

[0003]

電気的潜像を現像する方式には、大別して、絶縁性有機液体中に各種の顔料や 染料を微細に分散させた現像剤を用いる液体現像方式と、カスケード法、磁気ブ ラシ法、パウダークラウド法などのように天然又は合成樹脂にカーボンブラック などの着色剤を分散したトナーを用いる乾式現像方式があり、その取り扱いの容 易さから、近年乾式現像方式が広く使用されている。

[0004]

電子写真法における定着方式としては、そのエネルギー効率の良さから、加熱 ヒートローラ方式が広く一般に用いられている。また、近年、省エネルギーのた めの低温定着や高速複写のように、定着時にトナーに与えられる熱エネルギーは

シレミから画像形成が可能となるまでの待機時間、装置のウオーム。アッシュ x イム)に要する電力を可能な限り小さくするために、待機時間の短縮が強く要望

a chart is an a fire

されている。

[0005]

1999年度の国際エネルギー機関(IEA)のDSM(Demand-side Management)プログラム中には、次世代複写機の技術調達プロジェクトが存在し、その要求仕様が公表され、30cpm以上の複写機については、前記待機時間が10秒以内、待機時の消費電力が10~30ワット以下(複写速度で異なる)とするよう、従来の複写機に比べて飛躍的な省エネ化の達成が要求されている。

この要求を達成するための方法の一つとして、加熱ヒートローラ等の定着部材 を低熱容量化させて、トナーの温度応答性を向上させる方法が考えられるが、充 分満足できるものではない。

[0006]

前記要求を達成し待機時間を極小にするためには、トナー自身の定着温度を低下させることが必要な技術達成事項であると考えられる。

[0007]

しかしながら、この低温定着のレベルを画像形成装置の設定温度で比較すると、従来の低温定着トナーを用いる場合よりも更に低い設定温度が要求され、従来 公知の技術を適用しても容易に達成することは困難である。

[0008]

さらに、このようにトナーの低温定着化を図ると、それに起因して定着温度範囲の確保(耐ホットオフセット性)と熱保存性の維持が難しくなってくるという問題が想定される。

[0009]

 極端に少なくなるためオフセット減現象を発生し易くなる等の欠点がある。

[0010]

このような低温定着に使用されるトナーは、一般に低軟化点の樹脂や離型剤を 用いることにより、低温定着性を改良することが試みられている。しかし、この 様な低温定着トナーは、熱的に弱いため使用している機械の熱や保存時の熱によ り固まる、いわゆるブロッキングを起すことが知られている。また、充分な定着 温度範囲を確保することも難しく、低温定着性が良い割に比較的熱保存性が良い といわれているポリエステル樹脂を使用しても、未だにこの課題を解決したトナ ーは得られていない。

[0011]

これらの問題を解決するものとして、特性の異なる二種類のポリエステル樹脂 を用いる方法がいくつか提案されている。たとえば、非線状ポリエステル樹脂と 線状ポリエステル樹脂を混合させる方法(特開昭60-90344 号公報)、ガ ラス転移点 (Tg) 50℃以上、軟化点200℃以下の架橋ポリエステル樹脂と 軟化点150℃以下、MW3,000~50,000の直鎖ポリエステル樹脂を 混合させる方法(特開昭64-15755号公報)、MW5,000以上、分散 比20以上の非線状高分子ポリエステル樹脂とMW1,000~5,000、分 散比4以下の非線状ポリエステル樹脂を含有させる方法(特開平2-82267 号公報)、酸価5~60の線状ポリエステル樹脂と酸価5未満の非線状ポリエス テル樹脂に有機金属化合物を含有させる方法(特開平3-229264号公報) 、飽和ポリエステル樹脂で酸価の比が1.5以上の異なるポリエステル樹脂を混 合する方法(特開平3-41470号公報)等がある。また、定着性に優れるポ リエステル樹脂に粉砕性の優れるスチレンアクリル樹脂を混合した系が特開昭4 9-6931号公報、特開昭54-114245号公報などに示されているが、 ポリエステル樹脂とスチレンアクリル樹脂は本来相溶性が悪いために、単に機械 **めに混合を行かっただけでは、不均一となり。トナー化の時にカーボンや帯電制**

【(()()(1)2】

そこで、ポリエステル系樹脂とスチレン系樹脂を同一容器内で重合反応を行な

うことによって得られた樹脂を用いた方法(特開平4-142301号公報、特開平7-98517号公報、特開平8-320593号公報)により上記欠点の解消が図られている。しかしながら、近年、低温定着化はますます進み、さらなる定温定着化が求められ、装置の小型化とあいまって、特に低荷重の定着装置を用いた場合において低温定着性とホットオフセット性の両立による定着温度範囲の確保と熱保存、粉砕性、かぶりなどの画像品質を満足すべきレベルには達成していない。

[0013]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高画質で低温定着性と耐ホットオフセット性、熱保存性、生産性に優れ、かぶりのない良好な画像形成用トナー及び該トナーを用いた現像剤、画像形成方法、画像形成装置を提供することにある。

[0014]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するために、トナーを構成する成分に着目し鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

[0015]

すなわち、結着樹脂、離型剤を少なくとも含有する画像形成用トナーであって、該結着樹脂が非線状ポリマー(A)と線状ポリマー(B)と縮重合系樹脂の原料モノマーと付加重合系樹脂の原料モノマーを含む混合物を用い、同一反応容器中で縮重合反応と付加重合反応を並行反応して行うことにより得られる樹脂(C)(以下、ハイブリッド樹脂)を含み、(A)、(B)、(C)が全て少なくとも同種のポリマーユニットを含有することを特徴とする画像形成用トナーが提供される。

[0016]

性を高め定着可能温度範囲を広げることが可能である。しかし、従来の低温定着

性の高いポリマー樹脂のみを混合して使用した場合、樹脂が柔らかいこととポリマー自身の相溶性が良いために、樹脂が割れににくくなり生産性の悪化を招き、また耐熱保存性も不充分であった。そこで、本発明では、(A)、(B)と同種のポリマーユニットを含むハイブリッド樹脂を加え、非線状ポリマーと線状ポリマーに適度に相溶させることで、粉砕性と耐熱保存性を損なうことなく幅広い定着可能温度幅とかぶりなどの画像品質を満足するトナーを提供できることを見出した。(A)、(B)、(C)のポリマーユニットが異なった場合、それぞれの相溶性の差が大きくなり、カーボンや帯電制御剤の分散が不良となりかぶりの不具合を生じる。

[0017]

また特に、該ポリマー(A)とポリマー(B)とハイブリッド樹脂(C)の軟化点(Tm)とガラス転移点(Tg)が下記式を満足した場合、更なる定着可能温度幅と粉砕性を高めることが可能である。

$$T m (A) > T m (C) > T m (B)$$

 $| T g (A) - T g (B) | < 10 (C)$
 $3 0 \le T m (A) - T m (B) \le 60 (C)$

[0018]

Tm(A) > Tm(C) > Tm(B) を満足することによって、かぶりに改善効果がある。これは、ハイブリッド樹脂(C) がポリマー(A) とポリマー(B) をうまく分散させるためと考えられる。また、|Tg(A) - Tg(B)| が |Tg(A) - Tg(B)| が |Tg(B) - Tg(B)| が |Tg(B) - Tg(B)| が 発生する。より好ましくは |Tg(B) - Tg(B)| が |Tg(B)

[0019]

また特に、非線状ポリマー樹脂(Λ)の酸価が20~70mgKのH/gであ

、低温定着性に優れている。これは、酸価を高くすることで、紙と樹脂との相溶性がよくなり、さらなる低温定着化が図れるためと考えられる。酸価が70mg

KOH/gを超えた場合は、空気中の水分の影響を受けやすく、トナー帯電量が不足し、画像濃度に不具合が生じる。

[0020]

また、トナー体積平均粒径が $4\sim7$. 5μ mであり、かつ 5μ m以下の粒子が $60\sim80$ 個数%の粒度分布を持つ場合において細線再現性に優れている。

[0021]

また、3価以上のサリチル酸金属化合物を含有させることで、金属化合物が、 樹脂と離型剤の反応性が高い部分と反応し軽度の架橋構造を作ることで耐ホット オフセットの改良効果がある。中心金属の価数が3未満の場合は、結合が2次元 なため、ホットオフセットの効果はない。

[0022]

また、上記サリチル酸金属化合物の含有量がトナー100重量部に対して、0.05~10重量部である場合、耐ホットオフセット性への効果がある。0.05重量部未満の場合その効果が充分でなく、10重量部を超えるとホットオフセット性はさらに優れるが、低温定着性が不充分である。

[0023]

また、(A)、(B)、(C)の樹脂の少なくとも1つが水酸基価20mg K OH/g以上である場合、ホットオフセット性が優れている。これは、樹脂の水酸基価がサリチル酸金属錯体との架橋構造に反応しやすい部位として関与していると考えられる。樹脂の水酸基価が20mg KOH/g未満の場合、ホットオフセット性への効果が小さい。

[0024]

また、離型剤として脱遊離脂肪酸型カルナバワックスを含有することでホットオフセット性への効果が高くなる。

[0025]

次に木発明のトナーに用いられる材料について詳細に説明する

、ポリアミド等の縮重合反応により得られるボッマー樹脂もしっぱ、スチレンア

クリル、スチレンブタジエン等の付加重合反応により得られるボリマー樹脂すべ

てが使用可能である。また、縮重合反応もしくは付加重合反応によって得られる ポリマーであれば何等限定されない。

[0026]

縮重合反応で得られるポリマー樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリエステル・ポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂が挙げられる。本発明で用いられるポリエステル樹脂としては、多価ヒドロキシ化合物と多塩基酸との縮重合によって得られるポリマーである。多価ヒドロキシ化合物としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、1,4ービス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン等の2つのヒドロキシル基を含有する脂環式化合物、ビスフェノールA等の2価フェノール化合物等を挙げることができる。また、多価ヒドロキシ化合物には、ヒドロキシル基を3個以上含むものを包含される。

[0027]

多塩基酸としては、例えばマレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、マロン酸等の2価カルボン酸の他、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチレンカルボキシプロパン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸等の3価以上の多価カルボン酸単量体を挙げることができる。

[0028]

ポリエステル・ポリアミド、ポリアミドの原料モノマーとしては、上記モノマー原料以外に、アミド成分を形成するモノマーとして、例えば、エチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン、トリエチレンテトラミン等のポリアミン、6-アミノカプロン酸、ε-カプロラクな人等のマミノカルボン酸等が挙げられる。ここで、樹脂のガラス転位温度T

The section of the se

15

[0029]

付加重合反応で得られるポリマー樹脂としては、ラジカル重合によりビニル系 樹脂が代表的であるが、特に限定されるものではない。付加重合系樹脂の原料モ ノマーとしては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メ チルスチレン、αーメチルスチレン、p-エチルスチレン、ビニルナフタレン、 例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン系不飽和モ ノオレフィン類、例えば塩化ビニル、臭化ビニル、酢酸ビニル、ぎ酸ビニル等の ビニルエステル類、例えばアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、 アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸tert-ブチル、ア クリル酸アミル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メ タクリル酸 n −プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸tert−ブチル 、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ステアリル、、メタクリル酸メトキシエチ ル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルア ミノエチル、メタクリル酸ジエチルエミノエチル等のエチレン性モノカルボン酸 及びそのエステル、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルア ミド等のエチレン性モノカルボン酸置換体、マレイン酸ジメチル等のエチレン性 ジカルボン酸及びその置換体、例えばビニルメチルケトン等のビニルケトン類が 挙げられる。また、必要に応じて架橋剤を添加することができる。付加重合系モ ノマーの架橋剤としては、例えばジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ポリ エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート 、トリエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリ レート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリルなど, 一般の架橋剤を用いることができる。

[0030]

これら架橋剤の使用量は、付加重合系樹脂の原料モノマー100重量部を基準として、0.05~15重量部より好ましくは0.1~10重量部である。0.05重量部未満の場合は架橋剤の効果がない。15重量部を超える場合、熱によ

[-7-23]

また、付加重合系樹脂の原料モノマーを重合させる際に重合開始剤を使用する

。例えば、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、その他のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤、又は、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド等の過酸化物重合開始剤が挙げられる。これらは、重合体の分子量および分子量分布を調節する目的で二種類以上の重合開始剤を混合して使用することもできる。重合開始剤の使用量は、付加重合系樹脂の原料モノマー100重量部を基準として、0.05~15重量部、より好ましくは0.5~10重量部である。

[0032]

これら縮重合反応もしくは付加重合反応においては、反応原料等の相違によって、得られるポリマー樹脂は、非線状の構造を有するポリマーとなる場合と線状の構造を有するポリマーとなる場合がある。本発明においては、非線状ポリマー樹脂(A)と線状ポリマー樹脂(B)の両方を使用するものである。

[0033]

本明細書で言う非線状ポリマー樹脂とは実質的な架橋構造を有するポリマー樹脂を意味し、線状ポリマー樹脂とは架橋構造を実質的に有しないポリマー樹脂を意味する。

[0034]

本発明においては、縮重合系樹脂と付加重合系樹脂が化学的に結合されたハイブリッド樹脂を得るため、両樹脂のモノマーのいずれとも反応しうる化合物を用いて重合するのが好ましい。このような両反応性モノマーとしては、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸ジメチル等の化合物が挙げられる。

[0035]

両反応性モノマーの使用量は、付加重合系樹脂の原料モノマー100重量部を 東海レレア 1~25重量部、好ましくは2~10重量部である 1重量部未満

とら重量部を超えると樹脂がゲル化してしまっ不具合が生じる。

[0036]

以上のようなハイブリッド樹脂は、両反応の進行および完了を同時にする必要はなく、それぞれの反応温度、時間を選択して、独立に反応の進行を完了することができる。

[0037]

例えば、反応容器中でポリエステル樹脂の縮重合系原料モノマーの混合物中に、ビニル系樹脂の付加重合系原料モノマーおよび重合開始剤からなる混合物を滴下してあらかじめ混合し、まずラジカル反応によりビニル系樹脂からなる重合反応を完了させ、次に反応温度を上昇させることにより縮重合反応によりポリエステル樹脂からなる縮重合反応を完了させる方法がある。この方法により、反応容器中で独立した2つの反応を並行して進行させることにより、二種の樹脂を効果的に分散させることが可能である。

[0038]

本発明において、トナー中の樹脂成分として、上記記載の樹脂以外の樹脂を、トナーの性能を損なわない範囲で、併用することもできる。この場合の使用可能な樹脂としては、例えば次のようなものが挙げられるが、これらに限定はされない。ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、石油系樹脂、水素添加された石油系樹脂。これらの樹脂は単独使用に限らず、二種以上併用することもできる。また、これらの製造法も特に限定されるものではなく、塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合のいずれも利用できる。

[0039]

又、本発明で用いるサリチル酸化合物は下記式で表わされる。

[0040]

【化1】

$$\begin{bmatrix} R_2 & R_1 \\ R_3 & OH \\ R_4 & COO \end{bmatrix} \cdot (M^{(m/n)+})_n$$

(式中、R $_1$ 、R $_2$ 、R $_3$ 及びR $_4$ は、水素原子又は、炭素数 $_1\sim 1$ 8のアルキル基又はアリル基が望ましい。R $_1$ 、R $_2$ 、R $_3$ 及びR $_4$ は同じであっても異なっていてもよい。R $_1$ とR $_2$ 、R $_2$ とR $_3$ 又はR $_3$ とR $_4$ は、結合により置換基を有してもよく、芳香族環又は脂肪族環を形成するものであってもよい。Mは金属を示し、mは $_3$ 以上の整数、nは $_2$ 以上の整数、m/nは整数である。)

[0041]

[0042]

本発明では、上記構成の樹脂とサリチル酸金属化合物を用いることにより、ホットオフセット性に改善効果が見られる。また、サリチル酸化合物の中心金属が2価の場合改善効果は見られない。

[0043]

離型剤としては、公知のもの全てが使用できるが、脱遊離脂肪酸型カルナバワックス、モンタンワックス、及び酸化ライスワックスを単独又は組み合わせて使用することができる。特に脱遊離脂肪酸型カルナバワックスを含有するものが好ましい。カルナバワックスとしては、微結晶のものが良く、酸価が5mgKOH

であるものが好ましい。センタンフックスについては、一般に鉱物より精製されたモンタン系ワックスを指し、カルナバワックス同様、微結晶であり、酸価が5

~14であることが好ましい。酸化ライスワックスは、米ぬかワックスを空気酸化したものであり、その酸価は、10~30が好ましい。その他の離型剤としては、固形シリコーンワニス、高級脂肪酸高級アルコール、モンタン系エステルワックス、低分子量ポリプロピレンワックス等、従来公知のいかなる離型剤をも混合して使用できる。これらの離型剤の使用量は、トナー樹脂成分100重量部に対して、1~20重量部、より好ましくは3~10重量部が良い。1重量部未満の場合は、離型剤としての効果が充分でなく、20重量部超えた場合は、トナー表面への離型剤の析出が多くなり、流動性および現像機内などへの固着による不具合を生じる。また、トナーバインダー中に分散させる前の離型剤の体積平均粒径は10~800μmが好ましい。10μm未満の場合はトナーバインダー中の分散径が小さく離型剤効果が充分でなくオフセットの不具合を生じる。800μmを超えた場合トナーバインダー中の分散径が大きくなりトナー表面への離型剤の析出が大きくなり流動性および現像機内などへの固着による不具合を生じる。粒径の測定は、例えば堀場製作所製レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置LA~920を用いる。

[0044]

本発明のトナーは、必要に応じて着色剤、磁性体、帯電制御剤、流動性改良剤などを配合することも可能である。

[0045]

着色剤としては、例えばカーボンブラック、ランプブラック、鉄黒、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン6Cレーキ、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料等の染顔料など、従来公知のいかなる染顔料をも単独あるいは混合して使用することができ、ブラックトナーとしてもフルカラートナーとしても使用できる。これらの着色剤の使用量はトナー樹脂成分に対して、通常1~30重量%、好ましくは3~20重

1 / 4 1 6 1

本発明のトナーは更に磁性材料を含有させ、磁性トナーとしても使用すること

ができる。本発明の磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、 ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄、鉄、コバルト、ニッケルのような金属ある いはこれら金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛 、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セ レン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属との合金およびその混合 物などが挙げられる。

[0047]

これらの強磁性体は平均粒径が $0.1\sim2\mu$ m程度のものが望ましく、トナー中に含有させる量としては樹脂成分100重量部に対し約 $20\sim200$ 重量部、特に好ましくは樹脂成分100重量部に対し $40\sim150$ 重量部である。

[0048]

帯電制御剤としては、ニグロシン染料、金属錯塩型染料、第四級アンモニウム塩等の従来公知のいかなる帯電制御剤も、単独あるいは混合して使用できる。負帯電制御剤としては、モノアゾ染料の金属塩、サリチル酸、ダイカルボン酸の金属錯体他等が挙げられる。これらの帯電制御剤の使用量は、トナー樹脂成分100重量部に対し、0.1~10重量部、好ましくは1~5重量部である。

[0049]

流動性改良剤としては、酸化ケイ素、酸化チタン、炭化ケイ素、酸化アルミニウム、チタン酸バリウム等、従来公知のいかなる流動性改良剤をも単独あるいは混合して使用できる。これらの流動性改良剤の使用量は、トナー重量100重量部に対し、0.1~5重量部、好ましくは0.5~2重量部である。

[0050]

本発明によれば、上記トナーとキャリアを含んだ二成分現像剤が提供される。 キャリアとしては、公知のものがすべて使用可能であり、例えば鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉のごとき磁性を有する粉体、ガラスビーズ等及びこれらの表面を樹脂などで処理した物などが挙げられる

本発明におけるキャップにコーティンプし得る樹脂粉末こしては、スチレン アクリル共重合体、シリコーン樹脂、マレイン酸樹脂、フッ素系樹脂、ポリエス テル樹脂エポキシ樹脂等がある。スチレン-アクリル共重合体の場合は、30~90重量%のスチレン分を有するものが好ましい。この場合スチレン分が30重量%未満だと現像特性が低く、90重量%を越えるとコーティング膜が硬くなって剥離しやすくなり、キャリアの寿命が短くなるからである。

[0052]

又本発明におけるキャリアの樹脂コーティングは、上記樹脂の他に接着付与剤、硬化剤、潤滑剤、導電材、荷電制御剤等を含有してもよい。

[0053]

本発明によれば、上記トナーを用い、転写材に形成したトナー像を、2本のロ ーラの間を通すことによって加熱溶融して定着を行なう定着方法を有する画像形 成装置が提供される。本発明に用いられる画像形成装置は、基本的にトナー像を 担持した支持体を、2本のローラの間を通すことによってトナー像の加熱定着を 行なうものであり、例えば図1に示される構成を有するものである。図1におい て、1は定着ローラを、2は加圧ローラを、それぞれ表わしている。定着ローラ 1はアルミニウム、鉄、ステンレス又は真鍮のような良熱伝導体から構成された 金属シリンダー3の表面に、RTV、シリコーンゴム、テトラフルオロエチレン ーパーフルオロアルキルビニルエーテル(PFA)、ポリテトラフルオロエチレ ン (PTFE) 等からなるオフセット防止層4が被覆されている。金属シリンダ - 3の内部には、加熱ランプ5が配置されている。加圧ローラ2の金属シリンダ - 6には、定着ローラ1の金属シリンダー3と同じ材質が用いられる場合が多く 、その表面には、PFA、PTFE等からなるオフセット防止層7が被覆されて いる。また、必ずしも必要ではないが、加圧ローラ2の内部には加熱ランプ8が 配置されている。定着ローラ1と加圧ローラ2は図示してはいないが、両端のバ ネにより圧接され回転する。この定着ローラ1と加圧ローラ2の間に、トナー像 Tの付着した支持体S(紙等の転写紙)を通過させ定着を行なう。

【0054】

世界" 未设有社 一一一一一

. 7mm以下ごすることにより、定着ローラの温度立ち上がり特性を改善したものであり、極めて短時間で所定の温度まで立ち上げることができる。好ましい金

属シリンダーの厚みは、用いる材料の強度、熱伝導率により異なるが、 $0.2\sim 0.5\,\mathrm{mm}$ が好ましい。また、定着ローラと加圧ローラ間に加える荷重(面圧)は、 $1.5\times10^5\,\mathrm{Pa}$ 以下であることが好ましい。面圧は、ローラ両端に加えられる荷重をローラ接触面積で割った値である。ローラ接触面積は、定着温度まで加熱したローラ間に、OHP 用紙のような加熱により表面性の大きく変化するシートを通過させ、途中で停止し数 1.0% に排出し、表面性の変化した箇所の面積として求める。ローラ面圧はトナー像の定着には有利であるが、前記金属シリンダーの厚みを $0.7\,\mathrm{mm}$ 以下とした定着装置では、ローラの歪みを招くために大荷重は加えられず、その荷重は $1.5\times10^5\,\mathrm{Pa}$ 以下であり、好ましくは $0.4\sim1.0\times10^5\,\mathrm{Pa}$ 以下である。

[0055]

また、本発明のトナーを用いることにより、定着ローラを通過する転写材の速度が150mm/s以上でかつニップ幅が10mm以下の定着時にトナーにかかる熱量が小さい高速な画像形成方法においても定着下限を満足することが可能である。

[0056]

さらに、本発明によれば、上記トナーを充填した画像形成用トナー容器、該容器を装填した画像形成装置、上記トナーとキャリアを含む二成分画像形成用現像剤を充填した二成分画像形成用現像剤容器、および該現像剤容器を装填した画像形成装置が提供される。

[0057]

【発明の実施の形態】

以下、本発明を下記の実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、部数は全て重量部である。

[0058]

すず、木実施例に用いる樹脂の製造例を示す

非線状ポリエステル樹脂(ハ)の製造

フマル酸:10m01、無水トリメリット酸:4m01、ビスフェノールA(

2, 2) プロピレンオキサイド: 6 mol、ビスフェノールA(2, 2) エチレンオキサイド: 4 molをステンレス攪拌棒、流下式コンデンサー、窒素ガス導入管および温度計を装備したフラスコに入れ、窒素雰囲気下で220℃の温度で攪拌しつつ縮重合反応をさせ、非線状ポリエステル樹脂を得た。

[0059]

線状ポリエステル樹脂(B)の製造

テレフタル酸:8 mol、無水トリメリット酸:3 mol、ビスフェノールA (2,2) プロピレンオキサイド:6 mol、ビスフェノールA (2,2) エチレンオキサイド:4 molをステンレス攪拌棒、流下式コンデンサー、窒素ガス導入管および温度計を装備したフラスコに入れ、窒素雰囲気下で220℃の温度で攪拌しつつ縮重合反応をさせ、線状ポリエステル樹脂を得た。

[0060]

ハイブリッド樹脂(C)の製造

付加重合反応モノマーとしてスチレン:20mo1、ブチルメタクリレート:5mo1、重合開始剤としてt-ブチルハイドロパーオキサイド:0.4mo1を滴下ロートに入れ、付加重合、縮重合両反応性モノマーとしてフマル酸:10mo1、縮重合反応モノマーとして無水トリメリット酸:4mo1、ビスフェノールA(2,2)プロピレンオキサイド:6mo1、ビスフェノールA(2,2)プロピレンオキサイド:6mo1、ビスフェノールA(2,2)エチレンオキサイド:4mo1、エステル化触媒としてジブチルスズオキシド:60mo1をステンレス攪拌棒、流下式コンデンサー、窒素ガス導入管および温度計を装備したフラスコに入れ、窒素雰囲気下にて135℃で攪拌しつつ、滴下ロートより付加重合系原料をあらかじめ混合したものを5時間かけて滴下した。終了後135℃に保ったまま6時間熟成した後、220℃に昇温して反応させ、ハイブリッド樹脂を得た。

[0061]

ト記非線状ポリエステル樹脂 (^) 。線状ポリエステル樹脂 (B) およびハイ

追跡を行ない、所定の軟化点に達したこきに反応を終了し、容器から抜き出し、 冷却後粉砕して表1に示す特性値を持ったポリマーを得た。 [0062]

表 1 に実施例 $1 \sim 7$ および比較例 $1 \sim 2$ で使用したポリエステル樹脂の物性値を示す。

[0063]

【表1】

表1

		非線技術館(A)		線状樹脂(B)			イブリット樹脂(
	融価(AV)	軟化点(Tm)	カラス転移点 (Tg)	整备(AV)	軟化点(Tm)	カラス転移点 (Tg)	酸镉(AV)	軟化点(Tm)	ガラス転移点 (Tg)	Tm(A)-Tm(B)
	mgKOH/g	ე ან	°c	mgKOH/g	ე ზ	℃	mgKOH/g	*c	°C	℃
実施例1	16.3	145.1	61.5	2.1	100.8	60.3	16.3	150.2	61.2	44.3
実施例2	16.3	145.1	61.5	2.1	100.8	60.3	24.5	113.5	59.5	44.3
実施例3	31.1	143.2	62.5	38.2	113.4	62.1	24.5	113.5	59.5	29.8
実施例4	20.8	156.2	63.5	9.8	95.5	56.5	24.5	113.5	59.5	60.7
実施例5	27.5	148.5	60	10.1	98.8	60.5	24.5	113.5	59.5	49.7
実施例6	27.5	148.5	60	10.1	98.8	60.5	24.5	113.5	59.5	49.7
実施例7	27.5	148.5	60	10.1	98.8	60.5	24.5	113.5	59.5	49.7
比較例1	16.3	145.1	61.5	2.1	100.8	60.3	-			
比較例2	16.3	145.1	61.5	2.1	100.8	60.3	_		_	

[0064]

軟化温度は高化式フローテスター(島津製作所製)を用いてJIS K721 01に記載された方法に準拠して行なった。 1 cm^3 の資料を昇温速度6 C/分で加熱しながら、プランジャーにより $2 \text{ O K g f}/ \text{ cm}^2$ の荷重を与え、直径1 mm、長さ1 mmのノズルを押し出すようにし、これにより、プランジャー降下量ー温度曲線を描き、そのS字曲線の高さをhとするとき、h/2に対応する温度(樹脂の半分が流出した温度)を軟化点とする。

[0065]

酸価はJIS KOO70に記載された方法に準拠して測定を行なった。

[0066]

ガラス転移点は島津製作所製示差走査熱量計DSC-60を用いて、10℃/分で室温から200℃まで昇温した後、降温速度10℃/分で室温まで冷却した後、昇温速度10℃/分で測定した際に、ガラス転移点以下のベースラインとガラス転移点以上のベースラインの高されが1/9に相当する点をガラス転移点(

[0057]

次に、本実施例に用いるシリコーン樹脂を被覆層に有するキャリアの製造例を

示す。これは、公知の手段により行なうことができる。

キャリアAの製造

被覆層形成液の組成

シリコーン樹脂溶液 (SR2411 東レシリコーン社製)100部カーボンブラック (#44 三菱化成工業社製)4部トルエン100部

上記処方をホモミキサーで30分間分散して被覆層形成液を調製した。この被 覆層形成液を平均粒径80μmの球状フェライト1000重量部の表面に流動床 型塗布装置を用いて被服層を形成したキャリアAを得た。

[0068]

実施例1

上記製造例で得られた表1のような特性をもった樹脂(A)、(B)、および(C)を用いてトナーを作製した。

非線状ポリエステル樹脂(A) Mw:8万 40部線状ポリエステル樹脂(B) Mw:1万 45部ハイブリッド樹脂(C) 15部ポリエステル(Mw5万)/スチレン-アクリル(Mw20万)= 80/20カルナバワックス 3部 (融点82℃、酸価2mgKOH/g、体積平均粒径500μm)

カーボンブラック (#44:三菱化成製)8部3,5-ジーtertブチルサリチル酸 Zn (II) 錯体3部

[0069]

上記組成の混合物をヘンシェルミキサー中で充分攪拌混合した後、 $130\sim140$ \mathbb{C} の温度で約30 \mathbb{C} 間ロールミルで加熱溶融し、室温まで冷却後、得られた混練物をジェットミルで粉砕分級し、体積平均粒径 6.5μ mであり 5μ m以下が35 個数%である粒径分布を持ったトナーを得た。添加剤(R 972 日本アエ

攪拌混合後、パッリュを通じて大粒径の粒子を削除し最終パテーを得た。このパナー2. 5部に対して、上記キャリアA97. 5部をボールミルで混合し、現像

剤1を得た。

[0070]

実施例2

実施例1のハイブリッド樹脂を表1のような特性を持った樹脂に変更した以外は、実施例1と同様にして現像剤2を作製した。

[0071]

実施例3

実施例2の非線状樹脂および線状樹脂を表1のような特性を持った樹脂に変更 した以外は、実施例2と同様にして現像剤3を作製した。

[0072]

実施例4

実施例2の非線状樹脂および線状樹脂を表1のような特性を持った樹脂に変更 した以外は、実施例2と同様にして現像剤4を作製した。

[0073]

実施例5

実施例2の非線状樹脂および線状樹脂を表1のような特性を持った樹脂に変更 した以外は、実施例2と同様にして現像剤5を作製した。

[0074]

実施例6

実施例5のトナーの粒径分布を体積平均粒径6.5μmであり5μm以下が65個数%である粒度分布を持ったトナーに変更した以外は、実施例5と同様にして現像剤6を作製した。

[0075]

実施例7

実施例5の3, 5-ジーtertブチルサリチル酸乙n(II) 錯体を3価Fe(II) に変更した以外は、実施例5と同様にして現像和7を作製した

比較例1

実施例1のハイブリッド樹脂(C)を除いた以外は、実施例1と同様にして現

像剤8を作製した。

[0077]

比較例2

実施例1のハイブリッド樹脂(C)を、スチレン-メチルメタアリレート共重合体 (Mw:5万、酸価:23.3 mg KOH/g Tm:109.7 $^{\circ}$ Tg:62.5 $^{\circ}$ C) に変更した以外は、実施例1と同様にして現像剤9を作製した。

[0078]

各現像剤の評価内容に関しては以下に示すように行った。

(定着性評価)

定着ローラーとしてテフロンローラーを使用した(株)リコー製複写機 MF -200の定着部を改造した装置を用いて、これにリコー製のタイプ 6200紙をセットし複写テストを行った。定着温度を変えてホットオフセット発生温度を求めた。尚コールドオフセットの評価条件は、紙送りの線速度を 140 mm/s、面圧 1.2 Kg f/c m²、ニップ幅 3 mm、ホットオフセットの評価条件は紙送りの線速度を 50 mm/s、面圧 2.0 Kg f/c m²、ニップ幅 4.5 m mと設定した。

[0079]

コールドオフセット発生温度及びホットオフセット発生温度を以下のように 5 段階で評価した。

(コールドオフセット)

(良) ◎:125℃未満、○:125~135℃、□:135~145℃、
 Δ:145~155℃、×:155℃以上 (悪)

(ホットオフセット)

(良) ◎:201℃以上、○:200~191℃、□:190~181℃、
 Δ:180~171℃、×:170℃以下 (悪)

[0080]

and the second

平均粒径1mm以下に破砕されているトナーを、日本ニューマチック社製の1 DS型粉砕機で一定条件下に粉砕した時の単位時間当たりの処理量により求め、 判定基準により評価した。

(良) \bigcirc : 7 k g以上、 \bigcirc : 7 \sim 5 k g, \square : 5 \sim 3 k g, \triangle : 3 \sim 2 k g,

×:2kg未満(悪)

[0081]

(かぶり評価)

かぶり評価は、初期と10万枚後の非画像部に付着しているトナー濃度を、以下の判断基準により5段階で評価を行った。

◎:大変良い、○:良い、□:普通、△:悪い、×:大変悪い

[0082]

(環境変動評価)

環境安定性は、10℃、20%の低温低温環境と30℃、80%の高温高温環境での帯電量を、ブローオフ法によって求め、その時の値を下記式に代入し、環境変動率を算出後、以下の判定基準により5段階に評価した。

環境変動率(%)

= (低温低湿带電量-高温高湿带電量)/ 低温低湿带電量 ×100

(良) ◎:50%未満、○:50~60%、□:60~70%、

Δ:70~80%、 ×:80%以上 (悪)

[0083]

(耐熱保存性評価)

トナー試料20gを20m1のガラス瓶に入れ、6000恒温槽に4時間放置し、その後針入度試験(JIS K2235-1991)にて針入度を以下のように評価した。

(良) ◎:10mm以上、○:9.9~5mm、△:4.9~3mm、

 $\times : 2.9 \sim 0 \, \text{mm}$ (悪)

[0084]

-- me-ij - #ij

(細線再現件)

再現性の評価を行った。評価は、以下の判断基準により同段階で行った

◎:大変良い、○:良い、□:普通、△:悪い、×:大変悪い

· cup from a

結果を表2に示す。

[0085]

【表2】

	耐コールト・オフセッ ト	耐ホットオフセット	粉碎性	かぶり	環境変動	耐熱保存性	細線再現性
東施例1	0	0	0	0	0	0	0
実施例2	0	0	0	0	0	0	0
東施例3	0	0	0	0	0	0	0
東施例4	0	0	0	0	0	0	0
東施例5	0	0	0	0	0	0	0
東施例6	0	0	0	0	O	0	0
東施例7	0	0	0	0	0	0	0
比較例1	0		×	0	0	Δ	0
比較例2	0	0	0	×	0	0	0

表2

[0086]

実施例と比較例から、結着樹脂が非線状ポリマー(A)と線状ポリマー(B) とハイブリッド樹脂(C)が同種のポリマーユニットを含む樹脂であると、粉砕性と耐熱保存性を損なうことなく幅広い定着可能温度幅とかぶりなどの画像品質 を満足できるトナーができることが確認された。

[0087]

【発明の効果】

本発明は、請求項1~3の発明により、粉砕性と耐熱保存性を損なうことなく 幅広い定着可能温度幅とかぶりなどの画像品質を満足するトナーを提供できる。

[0088]

請求項4および5の発明により、離型剤の効果が充分となる。

また、請求項 6 の構成により、更なる定着可能温度幅と粉砕性を高めることが可能である。Tm(A) > Tm(C) > Tm(B)、かつ、|Tg(A) - Tg(B)| < 10(C) を満足することによって、かぶりに改善効果があり、30 $\leq Tm(A) - Tm(B) \leq 60(C)$ とすることで、低温定着性とホットオフセット性の両立が可能となる。

[0089]

さらに、請求項7の発明により、更なる低温定着化が図れ、請求項8の構成により、細線再現性に優れているトナーを提供できる。

請求項9~12の構成により、耐ホットオフセット性に効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に用いられる定着装置の一例の概略図である。

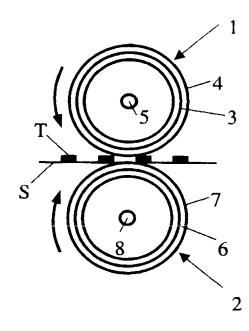
【符号の説明】

- 1 定着ローラ
- 2 加圧ローラ
- 3 金属シリンダー
- し 加熱ランフ
- 6 金属シリンダー

- 7 オフセット防止層
- 加熱ランプ 8
- T トナー像
- 支持体(紙などの転写紙) S

【書類名】

【図1】



図面

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高画質で低温定着性と耐ホットオフセット性、熱保存性、生産性が優れ、かぶりのない良好な画像形成用トナー及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【解決手段】 結着樹脂、離型剤を少なくとも含有する画像形成用トナーであって、該結着樹脂が非線状ポリマー樹脂(A)と線状ポリマー樹脂(B)と縮重合系樹脂の原料モノマーと付加重合系樹脂の原料モノマーを含む混合物を用い、同一反応容器中で縮重合反応と付加重合反応を並行反応して行うことにより得られる樹脂(C)を含み、(A)、(B)、(C)が全て少なくとも同種のポリマーユニットを含有することを特徴とする画像形成用トナーおよびそのトナーを用いた現像剤、画像形成方法、容器、画像形成装置。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号

[000006747]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名

株式会社リコー